

551,447

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局



(43)国際公開日
2004年10月21日 (21.10.2004)

PCT

(10)国際公開番号
WO 2004/090637 A1

- (51)国際特許分類⁷: G03F 7/033, C09D 133/04 (74)代理人: 鈴木俊一郎 (SUZUKI, Shunichiro); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6階 鈴木国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (21)国際出願番号: PCT/JP2004/004155 (81)指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22)国際出願日: 2004年3月25日 (25.03.2004) (84)指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (25)国際出願の言語: 日本語
- (26)国際公開の言語: 日本語
- (30)優先権データ:
特願2003-098392 2003年4月1日 (01.04.2003) JP
- (71)出願人(米国を除く全ての指定国について): JSR 株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒1048410 東京都中央区築地五丁目6番10号 Tokyo (JP).
- (72)発明者; および
- (75)発明者/出願人(米国についてのみ): 岩永伸一郎 (IWANAGA, Shin-ichiro) [JP/JP]; 〒1048410 東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内 Tokyo (JP). 木村徹 (KIMURA, Tooru) [JP/JP]; 〒1048410 東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内 Tokyo (JP). 西川耕二 (NISHIKAWA, Kouji) [JP/JP]; 〒1048410 東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内 Tokyo (JP).

添付公開書類:
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: PHOTOSENSITIVE RESIN FILM AND CURED FILM MADE THEREFROM

(54)発明の名称: 感光性樹脂膜およびこれからなる硬化膜

(57) Abstract: An uncured photosensitive resin film made of a composition comprising (A) a specific alkali-soluble copolymer, (B) a compound having at least one ethylenically unsaturated double bond, and (C) a radiation-initiated radical polymerization initiator permitting the formation of an uncured coating film of 70 μm in dry film thickness which exhibits a radiation transmittance of 10% or above at 365nm and a radiation transmittance of 60% or above at 405nm, characterized in that the initiator (C) is contained in an amount of 20 to 40 parts by weight per 100 parts by weight of the copolymer (A) and that the film has a dry film thickness of 50 μm or above. The invention enables easy and accurate formation of bumps of as high as 50 μm or above on a chip substrate, which was difficult in the prior art, thus providing devices which are protected from interconnection faults and have enhanced reliability.

(57)要約: 本発明の未硬化状態の感光性樹脂膜は、(A)特定のアルカリ可溶性共重合体と、(B)少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物と、(C)乾燥膜厚70 μmの未硬化状態の塗膜を形成したときに該塗膜の365 nmの放射線透過率が10%以上であり、かつ405 nmの放射線透過率が60%以上となるような放射線ラジカル重合開始剤とを含有してなり、前記(A)成分100重量部に対して、前記放射線ラジカル重合開始剤(C)を20~40重量部の量で含み、乾燥膜厚が50 μm以上であることを特徴としており、これによれば、従来、形成することが困難であった、高さ50 μm以上の高バンプをチップ基材上に高精度かつ容易に形成でき、素子の接続不良を抑制し、素子の信頼性を向上することができる。

WO 2004/090637 A1

明細書

感光性樹脂膜およびこれからなる硬化膜

技術分野

5 本発明は、感光性樹脂膜およびこれからなる硬化膜に関する。より詳細には、
本発明は、フォトアプリケーションによるバンプ形成に好適な感光性樹脂膜お
よびこれからなる硬化膜に関する。

背景技術

10 フォトアプリケーションとは、感放射線性樹脂組成物を加工物表面に塗布し、
フォトリソグラフィ技術によって塗膜をパターニングし、これをマスクとして
化学エッチング、電解エッチングまたは電気メッキ（電解メッキともいう。）を
主体とするエレクトロフォーミング技術を単独で、または組み合わせて各種精
密部品を製造する技術の総称であり、現在の精密微細加工技術の主流となって
15 いる。

近年、携帯電話などの電子機器のダウンサイジング化に伴い、LSIの高集
積化、多層化が急激に進んでおり、LSIを電子機器に搭載するための基板（プ
リント配線板、以下、単に基板という。）への多ピン実装方法が求められ、TAB
方式やフリップチップ方式によるベアチップ実装などが注目されてきている。

20 このような多ピン実装方法では、接続用端子であるバンプと呼ばれる突起電極
が、LSIチップ上に高精度に配置することが必要であり、今後、さらにLSI
の小型化に対応するためにバンプの高精度化がより一層必要になると考
られる。

バンプの形状については、ボールバンプ、マッシュルームバンプ、ストレー

トバンプなど多様なものがあるが、その高さについては、従来、高さ $15 \mu m$ 以上、より具体的には高さ $20 \sim 30 \mu m$ 程度のものが主流であった。

本発明者らは、このような高さのバンプを形成するための材料に関して、フォトリソグラフィにおける現像時の基材との密着性と、メッキ液に対する濡れ性および耐メッキ液性を向上したバンプ形成用および配線形成用材料として好適な感放射線性樹脂組成物を既に提案している（特開 2000-39709 号公報）。この感放射線性樹脂組成物をフォトアプリケーションに用いれば、アルカリ現像液に対する良好な現像性、 $20 \mu m$ 以上の膜厚での充分な解像度、現像時の基材との密着性、メッキ液に対する濡れ性、耐メッキ液性を有するバンプ形成用材料を得ることができ、高さ $20 \sim 30 \mu m$ 程度のバンプを高精度に形成することが可能となる。

ところで、このようにバンプによって LSI チップと基板とを接続した場合に、LSI チップと基板との熱線膨張係数の違いにより応力が発生して、両者間の接続が外れてしまうことがある。このような接続不良を抑制し、素子の信頼性を向上するためには、接続部分であるバンプの金やハンダの量を多くし、応力を緩和することが望ましい。この場合、従来のようにバンプの間隔（以下、ピッチともいう。）が比較的広ければ、金やハンダ部分の面積を大きくとることにより、金やハンダの量を確保することが可能であるが、バンプの高精度化に伴いピッチが狭くなると、金やハンダ部分の面積を大きくとることができないため、バンプの高さをより高くして、金やハンダの量を確保する必要が生じる。

しかしながら、より高さの高いバンプ（以下、高バンプともいう。）をフォトアプリケーションによって LSI チップ（以下、単にチップともいう。）上に高精度に形成しようとする場合に、通常のバンプ形成に用いられる感放射線性樹脂組成物からなる材料を使用すると下記の問題があった。

すなわち、高バンプを形成するために必要な膜厚を有する塗膜をチップ基材上に形成することが難しく、仮にそのような膜厚の塗膜を形成できたとしても、透過率が低く、放射線照射した際に表層は硬化するものの、チップ基材付近の部分が充分に硬化せず、所望のパターンが高精度に得られないという問題点が
5 あつた。

発明の開示

本発明者らは上記事情に鑑みて銳意研究した結果、(A) 特定のアルカリ可溶性共重合体と、(B) 少なくとも 1 個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物と、(C) 乾燥膜厚 70 μm の未硬化状態の塗膜を形成したときに該塗膜の 3
10 65 nm の放射線透過率が 10 %以上であり、かつ 405 nm の放射線透過率
が 60 %以上となるような放射線ラジカル重合開始剤とを含有してなり、

前記 (A) 成分 100 重量部に対して、前記放射線ラジカル重合開始剤 (C)
を 20 ~ 40 重量部の量で含み、乾燥膜厚が 50 μm 以上である未硬化状態の
15 感光性樹脂膜であれば、高バンプを形成するのに好適であることを見出し、本
発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、フォトアプリケーションによるバンプ形成に好適な感
光性樹脂膜およびこれからなる硬化膜を提供することを目的としている。より
詳しく述べて、50 μm 以上の高さを有するバンプ形成に好適な感光性樹脂膜およ
びこれからなる硬化膜を提供することを目的としている。
20

具体的には、本発明に係る未硬化状態の感光性樹脂膜は、

(A) (a) α-メチル-p-ヒドロキシスチレンから誘導される構成単位を
1 ~ 30 重量%、(b)カルボキシル基を有するラジカル重合性化合物から誘導
される構成単位を 5 ~ 20 重量%、(c)アクリル酸脂肪族エステルから誘導さ

れる構成単位を20～40重量%、(d)多環式脂肪族基を有するラジカル重合性化合物から誘導される構成単位を30～60重量%の量で含有してなるアルカリ可溶性共重合体と、

(B)少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物と、

5 (C)乾燥膜厚70μmの未硬化状態の塗膜を形成したときに該塗膜の365nmの放射線透過率が10%以上であり、かつ405nmの放射線透過率が60%以上となるような放射線ラジカル重合開始剤とを含有してなり、

前記(A)成分100重量部に対して、前記放射線ラジカル重合開始剤(C)を20～40重量部の量で含み、乾燥膜厚が50μm以上であることを特徴と
10 している。

前記感光性樹脂膜は、前記アルカリ可溶性共重合体(A)100重量部に対して、前記の少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物(B)を30～80重量部の量で含むことが好ましい。

また、前記感光性樹脂膜では、前記アルカリ可溶性共重合体(A)のガラス
15 転移点は60°C以上であることが好ましい。

さらに、前記感光性樹脂膜では、前記アルカリ可溶性共重合体(A)を構成する(d)多環式脂肪族基を有するラジカル重合性化合物から誘導される構成単位が、イソポルニル(メタ)アクリレートおよびトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカニル(メタ)アクリレートから誘導されるものであることが望ましい。

20 また、本発明に係る感光性樹脂膜では、前記放射線ラジカル重合開始剤(C)は、(e)2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オンおよび(f)2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルfosfinオキサイドを含んでなり、前記アルカリ可溶性共重合体(A)100重量部に対して、前記(e)2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オンを17～30重量

部、前記(f)2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルfosفينオキサイドを3~10重量部の量で含有することが好ましい。

本発明に係る硬化膜は、

- (A) (a) α -メチル-p-ヒドロキシスチレンから誘導される構成単位を5~30重量%、(b)カルボキシリ基を有するラジカル重合性化合物から誘導される構成単位を5~20重量%、(c)アクリル酸脂肪族エステルから誘導される構成単位を20~40重量%、(d)多環式脂肪族基を有するラジカル重合性化合物から誘導される構成単位を30~60重量%の量で含有してなるアルカリ可溶性共重合体と、
- 10 (B) 少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物と、
- (C) 乾燥膜厚70 μ mの未硬化状態の塗膜を形成したときに該塗膜の365nmの放射線透過率が10%以上であり、かつ405nmの放射線透過率が60%以上となるような放射線ラジカル重合開始剤とを含有してなり、
- 前記(A)成分100重量部に対して、前記放射線ラジカル重合開始剤(C)15を20~40重量部の量で含み、乾燥膜厚が50 μ m以上である未硬化状態の感光性樹脂膜を光硬化させて形成されたことを特徴としている。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明についてより具体的に説明する。

- 20 本発明に係る未硬化状態の感光性樹脂膜は、(A)特定のアルカリ可溶性共重合体と、(B)少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物と、(C)乾燥膜厚70 μ mの未硬化状態の塗膜を形成したときに該塗膜の365nmの放射線透過率が10%以上であり、かつ405nmの放射線透過率が60%以上となるような放射線ラジカル重合開始剤とを含有してなり、

前記(A)成分100重量部に対して、前記放射線ラジカル重合開始剤(C)を20～40重量部の量で含み、乾燥膜厚が50μm以上であることを特徴としている。

言い換えると、本発明の未硬化状態の感光性樹脂膜は、乾燥膜厚が50μm以上であって、(A)特定のアルカリ可溶性共重合体と、(B)少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物と、(C)放射線ラジカル重合開始剤とを含有してなり、

前記放射線ラジカル重合開始剤(C)が、前記共重合体(A)、前記化合物(B)、および放射線ラジカル重合開始剤を少なくとも含む乾燥膜厚70μmの未硬化状態の塗膜を形成したときに、該塗膜の365nmの放射線透過率が10%以上であり、かつ405nmの放射線透過率が60%以上となるような種類および量の放射線ラジカル重合開始剤であって、前記(A)成分100重量部に対して、20～40重量部の量で含まれていることが望ましい。

まず各成分について説明する。

15 <(A)アルカリ可溶性共重合体>

本発明の感光性樹脂膜に用いられるアルカリ可溶性共重合体は、アルカリ可溶性を有する共重合体であり、

(a)α-メチル-p-ヒドロキシスチレンから誘導される構成単位、(b)カルボキシル基を有するラジカル重合性化合物から誘導される構成単位、(c)アクリル酸脂肪族エステルから誘導される構成単位、(d)多環式脂肪族基を有するラジカル重合性化合物から誘導される構成単位を含有してなる。

前記アルカリ可溶性共重合体は、前記各構成単位(a)～(d)が後述する所定の範囲の量で含まれるように、これらの構成単位を誘導しうる化合物を用いて適当な溶媒中でラジカル共重合することにより得ることができる。

(a) α -メチル-p-ヒドロキシスチレンから誘導される構成単位

該構成単位(a)は、 α -メチル-p-ヒドロキシスチレンから誘導され、主として、前記アルカリ可溶性共重合体の分子量を調節する。

前記アルカリ可溶性共重合体(A)中に占める α -メチル-p-ヒドロキシスチレンから誘導される構成単位(a)の量は、通常1～30重量%であり、好ましくは5～20重量%である。前記アルカリ可溶性共重合体(A)中に占める構成単位(a)の量が上記の範囲内であると、得られる共重合体(A)の分子量を充分に上げることができ、膜厚50 μm 以上の塗膜形成が可能となり、また得られる感光性樹脂膜の解像度も良好になる。

10 (b)カルボキシル基を有するラジカル重合性化合物から誘導される構成単位

該構成単位(b)は、カルボキシル基を有するラジカル重合性化合物(但し、後述の(d)に該当する多環式脂肪族基を有するものは除く。以下、カルボキシル基化合物という。)から誘導され、主として前記アルカリ可溶性共重合体(A)のアルカリ可溶性を調節する。

15 このようなカルボキシル基化合物としては、たとえば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などのモノカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、シトラコニ酸、メサコン酸、イタコン酸などのジカルボン酸；2-サクシノロイルエチル(メタ)アクリレート、2-マレイノロイルエチル(メタ)アクリレート、2-ヘキサヒドロフタロイルエチル(メタ)アクリレート、 ω -カルボキシポリカプロラクトンモノアクリレート(市販品としては、たとえば、東亞合成(株)製、アロニックスM-5300)、フタル酸モノヒドロキシエチルアクリレート(市販品としては、たとえば、同社製、アロニックスM-5400)、アクリル酸ダイマー(市販品としては、たとえば、同社製、アロニックスM-5600)などのカルボキシル基を有する(メタ)アクリル酸誘導体などが使用

できる。これらの化合物は単独でもしくは2種以上組み合わせて使用できる。これらの中では、アクリル酸、メタクリル酸、2-ヘキサヒドロフタロイルエチルメタクリレートが好ましい。

前記アルカリ可溶性共重合体(A)中に占める前記カルボキシル基を有するラジカル重合性化合物から誘導される構成単位(b)の量は、通常5～20重量%であり、好ましくは10～15重量%である。前記アルカリ可溶性共重合体(A)中に占める構成単位(b)の量が上記の範囲内であると、得られる感光性樹脂膜は、アルカリ現像液に対する溶解性に優れ、現像後に膜残りを生じることなく、充分な解像度を達成することができる。

10 (c)アクリル酸脂肪族エステルから誘導される構成単位

該構成単位(c)は、アクリル酸脂肪族エステルから誘導され、主としてアルカリ可溶性共重合体(A)の重合性を制御し、分子量および重合率を調整する。なお、本明細書中、アクリル酸脂肪族エステルとは、(d)として後述する多環式脂肪族基を有する化合物以外のものであって、置換または無置換の脂肪族アクリレートを意味する（但し、前記(b)のカルボキシル基化合物に該当するものは除く。）。

このようなアクリル酸脂肪族エステルとしては、具体的には、たとえば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、sec-ブチルアクリレート、tert-ブチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、イソブチルアクリレート、ラウリルアクリレート、セチルアクリレートなどの無置換のアルキルアクリレート；ベンジルアクリレートなどのアリールアルキルアクリレート；2-メトキシエチルアクリレート、3-ブトキシブチルアクリレートなどのアルコキシアルキルアクリレート；フェノキシエチルアクリレートなどのアリーロキシアルキルアクリレ

ート；2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレートなどのヒドロキシアルキルアクリレート；エチルカルビトールアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、フェノキシポリエチレングリコールアクリレート、2-アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、モルホリノエチルアクリレートなどの他の置換基を有するアルキルアクリレート；などが挙げられる。これらのうちでは、無置換のアルキルアクリレートが好ましい。これらの化合物は単独でもしくは2種以上組み合わせて用いることができる。

前記アルカリ可溶性共重合体(A)中に占めるアクリル酸脂肪族エステルから誘導される構成単位(c)の量は、通常20～40重量%であり、好ましくは25～35重量%である。前記アルカリ可溶性共重合体(A)中に占める構成単位(c)の量が上記の範囲内であると、アルカリ可溶性共重合体(A)の分子量および重合反応率を適度にコントロールすることができ、得られる感光性樹脂膜の物理的強度を調節することができる。

(d) 多環式脂肪族基を有するラジカル重合性化合物から誘導される構成単位
該構成単位(d)は、多環式脂肪族基を有するラジカル重合性化合物から誘導され、主として前記アルカリ可溶性共重合体(A)のガラス転移点を調節する。このような多環式脂肪族基を有するラジカル重合性化合物としては、具体的には、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカニルオキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカニル(メタ)アクリレートなどを用いることができる。これらの化合物は単独でもしくは2種以上組み合わせて用いることができる。

これらの中では、イソボルニル(メタ)アクリレート、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカニル(メタ)アクリレートが好ましく、さらにイソボルニル(メタ)アクリ

リレートおよびトリシクロ [5.2.1.0^{2.6}] デカニル(メタ)アクリレートを組み合わせて用いることがより好ましい。このようにイソボルニル(メタ)アクリレートとトリシクロ [5.2.1.0^{2.6}] デカニル(メタ)アクリレートとを組み合わせて用いることにより、得られる感光性樹脂膜の疎水性をより向上させ、耐メッキ液性を付与することができる。

前記アルカリ可溶性共重合体(A)中に占める多環式脂肪族基を有するラジカル重合性化合物から誘導される構成単位(d)の量は、通常30～60重量%であり、好ましくは35～55重量%である。前記アルカリ可溶性共重合体(A)中に占める構成単位(d)の量が上記の範囲内であると、前記アルカリ可溶性共重合体(A)のガラス転移点を60℃以上に調節することができる。このようにアルカリ可溶性共重合体(A)のガラス転移点が60℃以上、好ましくは60～100℃であると、パターン形成後の硬化膜を介してチップ上に加温下でメッキをする際の耐メッキ液性が向上するほか、未硬化状態の感光性樹脂膜のタック性を低減できるという利点がある。

15 重合溶媒、重合触媒など

前記アルカリ可溶性共重合体(A)を製造する際に用いられる重合溶媒としては、たとえば、メタノール、エタノール、エチレングリコール、ジェチレングリコール、プロピレングリコールなどのアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジェチレングリコールモノメチルエーテル、ジェチレングリコールモノエチルエーテル、ジェチレングリコールジメチルエーテル、ジェチレングリコールジエチルエーテル、ジェチレングリコールエチルメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ブ

ロピレングリコールモノエチルエーテルなどの多価アルコールのアルキルエーテル類；エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどの多価アルコールのアルキルエーテルアセテート類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサンон、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペントノン、ジアセトンアルコールなどのケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチルなどのエステル類が挙げられる。

これらのうちでは、環状エーテル類、多価アルコールのアルキルエーテル類、多価アルコールのアルキルエーテルアセテート類、ケトン類、エステル類などが好ましい。

また、ラジカル共重合における重合触媒としては、通常のラジカル重合開始剤が使用できる。具体的には、たとえば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-(2, 4-ジメチルバレニトリル)、2, 2'-アゾビス-(4-メトキシ-2-ジメチルバレニトリル)などのアゾ化合物；ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシピバレート、1, 1'-ビス-(tert-ブチルペルオキシ)シクロヘキサンなどの有機過酸化物；および過酸化水素などを挙げることができる。な

お、前記有機過酸化物をラジカル重合開始剤に使用する場合には、還元剤を組み合わせてレドックス型の開始剤としてもよい。

上記ラジカル共重合で得られるアルカリ可溶性共重合体（A）の重量平均分子量（M_w）は、ゲルペーミエーションクロマト法ポリスチレン換算で通常1,000～100,000であり、好ましくは2,000～50,000、より好ましくは3,000～20,000の範囲である。

また上述したように、得られる硬化膜の耐メッキ液性の向上、未硬化状態の感光性樹脂膜のタック性抑制の点から、前記アルカリ可溶性共重合体（A）のガラス転移点は、60℃以上、好ましくは60～100℃である。

10 <（B）少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物>

本発明に用いられる（B）少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物（以下、エチレン性不飽和化合物（B）という。）は、分子中にエチレン性不飽和基を少なくとも1個有する常温で液体または固体の化合物であり、一般にはエチレン性不飽和基として（メタ）アクリロイル基を持つ（メタ）アクリレート化合物、もしくはビニル基を持つ化合物が好ましく用いられる。

前記（メタ）アクリレート化合物は、単官能性化合物と多官能性化合物に分類されるが、いずれの化合物も用いることができる。

このようなエチレン性不飽和化合物（B）としては、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、t e r t -オブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、イソアミル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、ヘ

プチル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ウンデシル（メタ）アクリレート、ドデシルアミル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、オクタデシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、エトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシエチレングリコール（メタ）アクリレート、エトキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、トリシクロ [5.2.1.0^{2.6}] デカジエニル（メタ）アクリレート、トリシクロ [5.2.1.0^{2.6}] デカニル（メタ）アクリレート、トリシクロ [5.2.1.0^{2.6}] デセニル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ボルニル（メタ）アクリレート、ジアセトン（メタ）アクリルアミド、イソブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N, N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、t e r t-オクチル（メタ）アクリルアミド、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、7-アミノ-3, 7-ジメチルオクチル（メタ）アクリレート、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、エチレングリコールモノメ

チルエーテル（メタ）アクリレート、エチレングリコールモノエチルエーテル（メタ）アクリレート、グリセロール（メタ）アクリレート、アクリル酸アミド、メタクリル酸アミド、（メタ）アクリロニトリルなどの単官能化合物が挙げられる。

- 5 また、多官能性化合物としては、たとえば、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートトリ（メタ）アクリレート、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルに（メタ）アクリル酸を付加させたエポキシ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAジ（メタ）アクリロイルオキシエチルエーテル、ビスフェノールAジ（メタ）アクリロイルオキシエチルオキシエチルエーテル、ビスフェノールAジ（メタ）アクリロイルオキシロキシメチルエチルエーテル、テトラメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

また、前記エチレン性不飽和化合物（B）として、市販されている化合物をそのまま用いることもできる。市販されている化合物の具体例としては、アロ

ニックスM-210、同M-309、同M-310、同M-400、同M-7
100、同M-8030、同M-8060、同M-8100、同M-9050、
同M-240、同M-245、同M-6100、同M-6200、同M-62
50、同M-6300、同M-6400、同M-6500(以上、東亞合成(株)
5 製)、KAYARAD R-551、同R-712、同TMP TA、同HDDA、
同TPGDA、同PEG400DA、同MANDA、同HX-220、同HX
-620、同R-604、同DPCA-20、DPCA-30、同DPCA-
60、同DPCA-120(以上、日本化薬(株)製)、ビスコート#295、
同300、同260、同312、同335HP、同360、同GPT、同3P
10 A、同400(以上、大阪有機化学工業(株)製)などを挙げることができる。

前記エチレン性不飽和化合物(B)は、単独でまたは2種以上を併用しても
よく、アルカリ可溶性を有する共重合体(A)100重量部に対して、通常3
0~80重量部、好ましくは40~65重量部である。前記エチレン性不飽和
化合物(B)の量が上記の範囲内であると、得られる感光性樹脂膜の露光時の
15 感度が良好で、かつ、前記共重合体(A)との相溶性に優れ、塗液の保存安定
性が向上する。さらに露光時の硬化性が良好であるため、50μm以上の厚膜
を形成するのに好適である。

<(C) 放射線ラジカル重合開始剤>

本発明に用いられる放射線ラジカル重合開始剤(C)は、乾燥膜厚70μm
20 の未硬化状態の塗膜を形成したときに、該塗膜の365nmの放射線透過率が
10%以上、好ましくは12~30%であり、かつ405nmの放射線透過率
が60%以上、好ましくは65~80%となるような放射線ラジカル重合開始
剤である。

ここで、放射線とは、紫外線、可視光線、遠紫外線、X線、電子線などを意

味するが、通常、感光性樹脂の硬化光源としては水銀ランプが使用され、感光性樹脂の硬化に際しては、波長 365 nm の i 線および波長 405 nm の h 線を利用することが一般的である。

- このうち、i 線は、高エネルギーであり、硬化性は高く、酸素による硬化阻害を受けにくいために吸収されやすく、厚膜の感光性樹脂の硬化に用いた場合には、感光性樹脂膜の底部まで充分なエネルギーが到達できず所望のパターン形状を得られない場合がある。具体的には、パターニング後の感光性樹脂膜断面の形状が矩形でなく、感光性樹脂膜の表層部よりも底部が抉れた台形となり、所望のパターン形状が得られないことがある。
- 一方、h 線は、エネルギーが i 線よりも低く硬化に時間がかかり、感光性樹脂膜表面が酸素により硬化阻害され、パターニング後の残膜率が著しく低下する場合があるが、波長が i 線より長いため、光透過率が高く、厚膜の感光性樹脂膜に用いた場合にも感光性樹脂膜の底部までエネルギーが到達しやすく、パターニング後の感光性樹脂膜断面の形状が矩形となり、所望のパターン形状が得られやすいという特徴がある。

本発明では、このような i 線と h 線の特性を考慮し、前記のように乾燥膜厚 70 μm の未硬化状態の塗膜を形成したときに該塗膜の 365 nm および 405 nm の放射線透過率がそれぞれ特定の値以上となるような種類および量の放射線ラジカル重合開始剤 (C) を用いることにより、50 μm 以上の膜厚を有する感光性樹脂膜をチップ基材上に形成した場合に、i 線および h 線を照射することにより、該感光性樹脂膜の表層部のみならず、底部をも充分に硬化させ、所望のパターンを高精度に得ることができる。

すなわち、双方の波長の透過率を向上させることにより、感光性樹脂膜の表面から内部へ透過する光の減衰を抑え、感光性樹脂膜全体にわたって均一に硬

化させることにより、パターニング部分の断面においてその底辺と側壁とが略直角である硬化膜を得ることができる。これによって、ストレート形状の高バンプを高精度で形成することが可能になる。

このような透過率の測定は、具体的には、たとえば、下記のような方法で実
5 施することができる。

まず、前記（A）アルカリ可溶性共重合体、（B）少なくとも1個のエチレン
性不飽和二重結合を有する化合物と、（C）放射線ラジカル重合開始剤とを所定
の量で含有する組成物の乳酸エチル溶液（65重量%）を調製し、スピントロー
ト法で、厚さ1mmの石英基板上に塗膜を形成し、その後、ホットプレートに
10 て120°C 5分間ベークして、溶媒を飛ばし、塗布膜を形成する。なお、この
場合予めベーク後における塗布膜の膜厚が70μmとなるように、スピントロー
ト時の回転数をコントロールする。

このようにして、石英基板上に形成した塗膜を、分光光度計（たとえば、
HITACHI Spectrophotometer U-2010）を用いて、塗膜を有しない石英基板をリ
15 ファレンスとして波長300nm～500nmにおける透過率を測定する。

さらに、測定した透過率を式 $\epsilon = 10g (I_0/I)/L$ に当てはめ、吸光係
数 ϵ を求めることもできる（ここで、 ϵ は吸光係数 (m^{-1})、 I は塗膜を透過
した直後の光の強さ (c d)、 I_0 は塗膜を透過する前の光の強さ (c d)、 L は
塗膜の乾燥膜厚 (m) を示す。）。

20 それによれば、本発明で用いられる放射線ラジカル重合開始剤は、乾燥膜厚
70μmの未硬化状態の塗膜を形成したときに365nmの放射線についての
吸光係数が通常 $15000 m^{-1}$ 以下、かつ405nmの放射線についての吸光
係数が通常 $4000 m^{-1}$ 以下となるような種類および量を有するものであるこ
とが望ましい。

このような放射線ラジカル重合開始剤の例としては、具体的には、たとえば、
2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルfosfinオキサイド、ビス
- (2, 6-ジメトキシベンゾイル) - 2, 4, 4-トリメチルペンチルホス
フィンオキシドなどのアシルfosfinオキサイド類；2, 2-ジメトキシ
5 - 1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、ベンジ
ル- β -メトキシエチルアセタール、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン
- 2- (o-エトキシカルボニル) オキシムなどが挙げられる。また、市販品
としては、ルシリンT P O (B A S F (株) 製)、イルガキュア651 (チバス
ペシャルティケミカルズ (株) 製)などを挙げることができる。これらの化合
10 物は単独でまたは2種以上組み合わせて使用することができる。

これらのうちでは、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-
オンと2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルfosfinオキサイド
との併用が好ましい。

前記放射線ラジカル重合開始剤は、アルカリ可溶性共重合体 (A) 100重
15 量部に対して、通常20~40重量部、好ましくは20~30重量部、より好
ましくは22~27重量部の量で用いられる。

このように前記放射線ラジカル重合開始剤を上記範囲の量で使用することに
より、i線およびh線双方の波長における透過率を向上させ、感光性樹脂膜の
表層のみならず、底部をも充分に硬化させることができる。さらに、感光性樹
脂膜の酸素によるラジカルの失活の影響 (感度の低下) を抑制するため、所望
20 のパターンを高精度に得ることができる。また、塗布液での相溶性および保存
安定性をも向上させることができる。

また、(e) 2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オンおよ
び(f) 2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルfosfinオキサイド

とを併用する場合には、前記アルカリ可溶性共重合体（A）100重量部に対して、前記（e）2，2-ジメトキシ-1，2-ジフェニルエタン-1-オノンを通常17～30重量部、好ましくは17～22重量部の量で、前記（f）2，4，6-トリメチルベンゾイルジフェニルfosfinオキサイドを通常3～10重量部、好ましくは3～8重量部の量で用いることが望ましい。

<その他の成分>

本発明では、上述のアルカリ可溶性共重合体（A）、エチレン性不飽和化合物（B）、および放射線ラジカル重合開始剤（C）の他に、必要に応じて、溶剤、各種添加剤などの成分を使用することができる。

有機溶剤としては、アルカリ可溶性共重合体（A）および各成分を均一に溶解させることができ、また各成分と反応しないものが用いられる。このような有機溶剤としては、アルカリ可溶性共重合体（A）を製造する際に用いられる重合溶剤と同様の溶剤を用いることができ、さらに、N-メチルホルムアミド、N，N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアニリド、N-メチルアセトアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カプロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、 γ -ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、フェニルセロソルブアセテートなどの高沸点溶媒を添加することもできる。

これら中では、溶解性、各成分との反応性および塗膜形成の容易性の点から、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルなどの多価アルコールのアルキルエーテル類；エチルセロソルブアセテ

ート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどの多価アルコールのアルキルエーテルアセテート類；3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、乳酸エチルなどのエステル類；ジアセトンアルコールなどのケトン類が好適である。

5 上記溶剤の使用量は、用途、塗布方法などに応じて適宜決めることができる。

また、本発明の感光性樹脂膜には、熱重合禁止剤を含有させることができる。このような熱重合禁止剤としては、ピロガロール、ベンゾキノン、ヒドロキノン、メチレンブルー、tert-ブチルカテコール、モノベンジルエーテル、メチルヒドロキノン、アミルキノン、アミロキシヒドロキノン、n-ブチルフェノール、フェノール、ヒドロキノンモノプロピルエーテル、4, 4'-〔1-メチルエチリデン〕ビス(2-メチルフェノール)、4, 4'-〔1-メチルエチリデン〕ビス(2, 6-ジメチルフェノール)、4, 4'-〔1-〔4-(1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル〕フェニル〕エチリデン〕ビスフェノール、4, 4', 4''-エチリデントрис(2-メチルフェノール)、4, 4', 4''-エチリデント里斯フェノール、1, 1, 3-トリス(2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパンなどを挙げることができる。これら化合物の使用量は、アルカリ可溶性共重合体(A) 100重量部に対して、好ましくは5重量部以下である。

また、本発明の感光性樹脂膜には、塗布性、消泡性、レベリング性などを向上させる目的で界面活性剤を含有させることもできる。界面活性剤としては、たとえば、BM-1000、BM-1100(以上、BM ケミー社製)、メガファック F 142D、同F172、同F173、同F183(以上、大日本インキ化学工業(株) 製)、フロラード FC-135、同FC-170C、同FC-430、同FC-431(以上、住友スリーエム(株) 製)、サーフロン S-

112、同S-113、同S-131、同S-141、同S-145（以上、旭硝子（株）製）、SH-28PA、同一190、同一193、SZ-6032、SF-8428（以上、東レダウコーニングシリコーン（株）製）などの商品名で市販されているフッ素系界面活性剤を使用することができる。これらの界面活性剤の使用量は、アルカリ可溶性共重合体（A）100重量部に対して好ましくは5重量部以下である。
5

さらに本発明の感光性樹脂膜に、チップ基材との接着性を向上させるために接着助剤を使用することもできる。接着助剤としては、官能性シランカップリング剤が有効である。ここで、官能性シランカップリング剤とは、カルボキシル基、メタクリロイル基、イソシアネート基、エポキシ基などの反応性置換基を有するシランカップリング剤を意味し、具体例としては、トリメトキシシリル安息香酸、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアルセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 γ -イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -（3,15
4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシランなどを挙げることができる。その使用量は、アルカリ可溶性共重合体（A）100重量部に対して20重量部以下が好ましい。

また、本発明の感光性樹脂膜を形成する際に、アルカリ現像液に対する溶解性の微調整を行なうため、酢酸、プロピオン酸、n-酪酸、iso-酪酸、n-吉草酸、iso-吉草酸、安息香酸、けい皮酸などのモノカルボン酸；乳酸、2-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ酪酸、サリチル酸、m-ヒドロキシ安息香酸、p-ヒドロキシ安息香酸、2-ヒドロキシけい皮酸、3-ヒドロキシけい皮酸、4-ヒドロキシけい皮酸、5-ヒドロキシイソフタル酸、シリンギン酸などのヒドロキシモノカルボン酸；シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジ

5 ピン酸、マレイン酸、イタコン酸、ヘキサヒドロフタル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、シクロペ
ンタンテトラカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、1, 2, 5, 8-ナフタ
レンテトラカルボン酸などの多価カルボン酸；無水イタコン酸、無水コハク酸、
無水シトラコン酸、無水ドデセニルコハク酸、無水トリカルバニル酸、無水マ
レイン酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルテトラヒドロフタル酸、無
水ハイミック酸、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロ
10 ペンタンテトラカルボン酸二無水物、無水フタル酸、無水ピロメリット酸、無
水トリメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、エチレングリコー
ルビス無水トリメリテート、グリセリントリス無水トリメリテートなどの酸無
水物を塗布液に添加することもできる。

さらに、本発明の感光性樹脂膜には必要に応じて充填材、着色剤、粘度調整
剤などを含有させることもできる。

15 充填材としては、シリカ、アルミナ、タルク、ベントナイト、ジルコニウム
シリケート、粉末ガラスなどを挙げることができる。

着色剤としては、アルミナ白、クレー、炭酸バリウム、硫酸バリウムなどの
体質顔料；亜鉛華、鉛白、黄鉛、鉛丹、群青、紺青、酸化チタン、クロム酸亜
鉛、ベンガラ、カーボンブラックなどの無機顔料；ブリリアントカーミン6B、
20 パーマネントレッド6B、パーマネントレッドR、ベンジジンイエロー、フタ
ロシアニンブルー、フタロシアニングリーンなどの有機顔料；マゼンタ、ロー
ダミンなどの塩基性染料；ダイレクトスカーレット、ダイレクトオレンジなど
の直接染料；ローセリン、メタニルイエローなどの酸性染料が挙げられる。

また、粘度調整剤としては、ベントナイト、シリカゲル、アルミニウム粉末

などを挙げることができる。これら添加剤の使用量は、本発明の目的を損なわない範囲内であればよく、好ましくは、前記（A）（B）（C）成分の合計量を100重量%としたときに50重量%以下である。

＜感光性樹脂膜およびこれからなる硬化膜＞

5 上述した各成分を用いて、本発明に係る感光性樹脂膜を形成するが、そのためにはまず上述した各成分を混合し、感放射線性樹脂組成物を調製する。

該樹脂組成物を調製するには、充填材および顔料を添加しない場合には、前記（A）、（B）、（C）の各成分と、必要に応じてその他の成分とを通常の方法で混合、攪拌すればよく、充填材および顔料を添加する場合には、ディゾルバー、ホモジナイザー、3本ロールミルなどの分散機を用いて、これらの成分を分散、混合させればよい。また必要に応じて、さらにメッシュ、メンブレンフィルターなどを用いて各成分または得られる樹脂組成物をろ過してもよい。

このようにして得られた樹脂組成物を用いて、本発明に係る感光性樹脂膜を形成するが、該樹脂組成物をチップ基材上に塗布し、加熱により溶媒を除去することによって所望の感光性樹脂膜をチップ基材上に形成してもよく、あるいは予め、可とう性のベースフィルム上に該樹脂組成物を塗布、乾燥して感光性樹脂膜を形成し、使用する際に該感光性樹脂膜をチップ基材に貼り付けてよい。

なお、この場合、ベースフィルム上に形成された感光性樹脂膜は、未使用時にはこの上にカバーフィルムを積層して保存することが好ましい。

前記ベースフィルムとしては、たとえば、ポリエチレンテレフタート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルфон、ポリ塩化ビニルなどの合成樹脂フィルムが使用できる。ベースフィルムの厚さは、15～125μmの範囲が好ましい。

感光性樹脂膜の形成には、アプリケーター、バーコーター、ロールコーター、カーテンフローコーター、ダイコーター、スピンドルコーター、スクリーン印刷などが使用される。得られた感光性樹脂膜の膜厚は、溶媒除去後の乾燥膜厚で通常 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $50\sim150\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは $50\sim100\text{ }\mu\text{m}$ である。
5 このように得られる感光性樹脂膜の乾燥膜厚が $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上であると、フォトアプリケーションにより高バンプを形成するのに好適である。

なお、上記感光性樹脂膜形成の際の乾燥条件は、樹脂組成物中の各成分の種類、配合割合、塗膜の厚さなどによって異なるが、通常は $60\sim160^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $80\sim150^{\circ}\text{C}$ で、 $5\sim20$ 分間程度である。乾燥時間が短かすぎると、現像時の密着状態が悪くなり、また、長すぎると熱かぶりによる解像度の低下を招くことがある。
10

なお、本発明に係る感光性樹脂膜を用いてチップ基材を電気メッキ処理して高バンプを形成する場合は、該チップ基材表面に金属がコーティングされている必要がある。チップ基材表面を金属でコーティングする方法としては特に限定されず、金属を蒸着する方法、スペッタリングする方法などが挙げられる。
15

このようにして、チップ基材上に設けた感光性樹脂膜に、所定のパターン形状を有するフォトマスクを介し、波長 $300\sim500\text{ nm}$ の紫外線または可視光線を照射して、バンプパターン以外の露光部を光硬化させ、アルカリ現像により非露光部を除去することにより、本発明に係る硬化膜を得ることができる。
20

光源としては、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、アルゴンガスレーザーなどを用いることができる。光照射量は、組成物中の各成分の種類、配合量、塗膜の厚さなどによって異なるが、たとえば高圧水銀灯を使用する場合には、 $100\sim1500\text{ mJ/cm}^2$ である。

現像方法としては、アルカリ性水溶液を現像液として用いて、不要な非露光

部を溶解、除去し、露光部のみを残存させ、所定パターンの硬化膜を得る。

現像液としては、たとえば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] -5-ノナンなどのアルカリ類の水溶液を使用することができる。

また上記アルカリ類の水溶液にメタノール、エタノールなどの水溶性有機溶媒や界面活性剤を適当量添加した水溶液を現像液として使用することもできる。

現像時間は、樹脂組成物中の各成分の種類、配合割合、塗膜の厚さなどによって異なるが、通常30～360秒間であり、また現像の方法は液盛り法、ディッピング法、パドル法、スプレー法、シャワー現像法などのいずれでもよい。

現像後は、流水洗浄を30～90秒間行い、エアーガンなどを用いて風乾せたり、ホットプレート、オーブンなど加熱下で乾燥させる。

本発明の感光性樹脂膜は、前記の光照射のみでも、充分に硬化させることができると、用途に応じてさらに、追加の光照射（以下、後露光という。）や加熱によってさらに硬化させることができる。後露光は、前記放射線照射方法と同様の方法で行なうことができ、光照射量は特に限定されるものではないが、高圧水銀灯使用の場合100～2000mJ/cm²が好ましい。また、加熱する際の方法は、ホットプレート、オーブンなどの加熱装置を用いて、所定の温度、たとえば、60～100℃で所定の時間、たとえば、ホットプレート上であれば5～30分間、オーブン中では5～60分間加熱処理をすればよい。この後

処理によって、さらに良好な特性を有する所定パターンの硬化膜を得ることができる。

上記パターニングした硬化膜を有するチップ基材を、電気メッキ用の各種メッキ液に浸漬し、所望のメッキ厚となるように電流値および通電時間を設定して5 メッキを行い、50～80°Cにて攪拌中の剥離液に該基材を5～30分間浸漬して前記硬化膜を剥離することにより、断面形状の底辺と側壁とが略直角のストレート形状の高バンプを形成することができる。

ここで使用される剥離液としては、たとえば、第4級アンモニウム塩の水溶液や第4級アンモニウム塩とジメチルスルホキシドと水との混合溶液を挙げる10 ことができる。

発明の効果

本発明の感光性樹脂膜およびこれからなる硬化膜によれば、従来、形成することが困難であった、高さ50μm以上の高バンプをチップ基材上に高精度かつ容易に形成することができる。これにより、素子の接続不良を抑制し、素子の信頼性を向上することができる。

実施例

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

合成例 1

<アルカリ可溶性共重合体A1の合成>

ドライアイス/メタノール還流器の付いたフラスコを窒素置換した後、重合開

始剤として 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル 3.0 g、溶剤として乳酸エチル 100 g を仕込み、重合開始剤が溶解するまで攪拌した。引き続いて、 α -メチル-p-ヒドロキシスチレン 15 g、メタクリル酸 10 g、n-ブチルアクリレート 30 g、イソボルニルアクリレート 20 g、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカニルメタクリレート 25 g を仕込んだ後、緩やかに攪拌を始めた。ついで、溶液の温度を 80°C に上昇させ、この温度で 6 時間重合を行った。

その後、反応生成物を多量のメタノール中に滴下して反応生成物を凝固させた。この凝固物を水洗後、凝固物と同重量のテトラヒドロフランに再溶解し、多量のメタノール中に滴下して再度凝固させた。この再溶解および凝固作業を計 3 回行った後、得られた凝固物を 40°C で 48 時間真空乾燥し、目的とする共重合体 A 1 を得た。

合成例 2～1 7

15 <アルカリ可溶性共重合体 A 2～A 1 1 および C A 1～C A 6 の合成>

下記第 1 表の組成に従い、化合物の種類と量を変更した他は合成例 1 の共重合体 A 1 の合成と同様にして、共重合体 A 2～A 1 1 および C A 1～C A 6 を合成した。

20 第 1 表

共重合体	ガラス 転移点(°C)	a成分(g)		b成分(g)		c成分(g)		d成分(g)			その他(g) e1
		a1	a2	b1	b2	c1	c2	d1	d2	d3	
A1	61.5	15		10			30	20		25	
A2	81	15		10		30		20		25	
A3	70	15		10			30		20	25	
A4	60.1	15		15			30	25		15	
A5	64.2	20		10			25	40		5	
A6	75.1	5		15			25	20		35	
A7	60.8	15		10			25	45		5	
A8	71.5	5		10			30			55	
A9	94.6	20		10		30				40	
A10	87.4	5		15			25			55	
A11	77.4	20		15		5	20		40		
CA1	28	35		15			50				
CA2	27.4	40		10			50				
CA3	125.2	20		20			15			45	
CA4	26.4	30		10			50			10	
CA5	85.1		20	20			20			40	
CA6	121.4	10		10	15					45	20

a 1 : α -メチル-p-ヒドロキシスチレン

a 2 : α -メチル-m-ヒドロキシスチレン

b 1 : メタクリル酸

5 b 2 : 2-ヘキサヒドロフタロイルエチルメタクリレート

c 1 : エチルアクリレート

c 2 : n-ブチルアクリレート

d 1 : イソボルニルアクリレート

d 2 : トリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デカニルアクリレート

10 d 3 : トリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デカニルメタクリレート

e 1 : n-ブチルメタクリレート

実施例 1

<樹脂組成物の調製>

15 上記合成例1で得られた共重合体A1を100g、放射線ラジカル重合開始

剤として2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オノンを18g、
2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルfosfinオキサイド6g、
エチレン性不飽和化合物としてアロニックスM8060を50g、界面活性剤
としてNBX-15(ネオス社製)0.3g、溶剤として乳酸エチル90gを加
え、攪拌し均一な溶液とした。

この組成物溶液を、孔径10μmのカプセルフィルターでろ過して感放射線
性液状樹脂組成物を得た。

<感光性樹脂膜の作成>

シリコンウェハー上に、スパッタリングによりTiW1000Å、ついでC
10 u1000Åの薄膜を形成した基板上に、上記感放射線性液状樹脂組成物をス
ピンコーラーで塗布した後、120°Cで5分間ホットプレート上でプレベーク
して、膜厚70μmの感光性樹脂膜を形成した。

<感光性樹脂膜および硬化膜の特性評価>

(1) 透過率評価

15 厚さ1mmの石英基板上に上記方法にて膜厚70μmの感光性樹脂膜を形成
した後、HITACHI Spectrophotometer U-2010
を用い、塗布時に使用した石英基板をリファレンスとして、365nmと40
5nmの透過率の測定を行った。

(2) 解像度評価

20 上記の感光性樹脂膜に、解像度測定用のパターンマスクを介して超高圧水銀
灯(オスラム社製 HBO-1000W/D)を用いて1000mJ/cm²の紫外線で露
光した。これをテトラメチルアンモニウムヒドロキシド2.38重量%水溶液
で現像した後、流水洗浄し、スピンドル乾燥して試験体であるパターン状硬化膜を
得た。

これを走査型電子顕微鏡で観察し、解像度を測定した。ここで、解像度とは $75 \mu m \times 75 \mu m$ の正方形パターンの解像で判断され、レジストの残さ無く解像され、かつ側壁の角度が $85^{\circ} \sim 95^{\circ}$ の場合を「A」で、この範囲よりはずれている場合を「B」で示した。

5 (3) 密着性評価

基板との密着性は、現像後のレジスト硬化膜の断面を走査型電子顕微鏡を用いて観察し、開口部周辺やウェハ端部でレジストの浮きが観察されない場合を「A」で、レジストの浮きやレジストの剥がれが観察される場合を「B」で示した。

10 (4) 残膜率評価

残膜率は、現像後の膜厚を測定し求めた。ここで、残膜率とは現像後の膜厚をプレベーク後の膜厚で除して、100 を掛けた値である。残膜率の値が、90%以上を「A」で、90%未満を「B」で示した。

(5) めっき耐性および剥離性の評価

15 上記で得られたパターン状硬化膜を有する基板を試験体として、電解銅めつきを行い、その後、剥離液として THB-S2 (JSR社製)を用い、 40°C で20分攪拌しながら浸漬を行い、被試験体を得た。電解めつきは、めっき液として日本エレクトロプレイティング・エンジニヤース株式会社製ミクロファブ CU200 を用い、 25°C 、 $3\text{ A}/\text{dm}^2$ 、40分間電解めつきを行い、高さ 6
20 $0 \mu m$ のバンプを形成した。

めっき耐性の評価は、剥離後のめっき形状がレジストパターンを転写していること、つまりバンプ幅がレジストパターンに対し 103% 以内であること、めっきがレジスト開口部より浸み出して析出していないことが基準であり、この条件を満たしている場合を「A」で、満たしていない場合を「B」で示した。

さらに、剥離性の評価は上記方法で硬化膜を剥離した被試験体を走査型電子顕微鏡で観察し、残さが観察されない場合を「A」で、残さが観察された場合を「B」で示した。

これらの評価結果を第3表にまとめて示す。

5

実施例2～16

第2表に従い、組成を変更した以外は実施例1と同様にして、感放射線性液状樹脂組成物を調製し、実施例1と同様にして感光性樹脂膜および硬化膜の特性を評価した。

10 結果を第3表に示す。

比較例1～12

第2表に従い、組成を変更した以外は実施例1と同様にして、感放射線性液状樹脂組成物を調製し、実施例1と同様にして感光性樹脂膜および硬化膜の特性を評価した。

15 結果を第3表に示す。

第2表

	共重合体 (g)	エチレン性不飽和化合物(g)					ラジカル重合開始剤(g)				
		B1	B2	B3	B4	B5	C1	C2	C3	C4	C5
実施例1	A1	100	50				6	18			
実施例2	A2	100	50				6	18			
実施例3	A3	100	50				6	18			
実施例4	A4	100	50				6	18			
実施例5	A5	100	50				6	18			
実施例6	A6	100	50				6	18			
実施例7	A7	100	50				6	18			
実施例8	A8	100	50				6	18			
実施例9	A9	100	50				6	18			
実施例10	A10	100	50				6	18			
実施例11	A11	100	50				6	18			
実施例12	A2	100	30				6	18			
実施例13	A2	100	70				6	18			
実施例14	A2	100		30			20	6	18		
実施例15	A2	100			30		20	6	18		
実施例16	A2	100			20	10	20	6	18		
比較例1	CA1	100	50				6	18			
比較例2	CA2	100	50				6	18			
比較例3	CA3	100	50				6	18			
比較例4	CA4	100	50				6	18			
比較例5	CA5	100	50				6	18			
比較例6	CA6	100	50				6	18			
比較例7	A2	100	20				6	18			
比較例8	A2	100	90				6	18			
比較例9	A2	100	50						3.34	3.34	2.01
比較例10	A2	100	50				44	24			
比較例11	A2	100		30			20		3.34	3.34	2.01
比較例12	A2	100		30			20	44	24		

B 1 : 東亞合成 (株) アロニックスM 8 0 6 0

B 2 : ペンタエリスリトールトリアクリレート

B 3 : トリメリトールプロパントリアクリレート

5 B 4 : ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート

B 5 : ジペンタエリスリトールペンタアクリレート

C 1 : 2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルfosfinオキサイド

C 2 : 2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン

C 3 : (1, 2'-ビスイミダゾール)-1, 2'-ジシクロフェニル-3, 3',

10 4, 4'-テトラフェニル

C 4 : 4, 4'-ビス(ジェチルアミノ)ベンゾフェノン

C 5 : メルカプトベンゾチアゾール

第3表

	透過率(%)		解像度 (パターン形状)	密着性	残膜率	めっき液耐性	剥離性
	365nm	405nm					
実施例1	16.6	70	A	A	A	A	A
実施例2	16.6	70	A	A	A	A	A
実施例3	16.6	70	A	A	A	A	A
実施例4	16.6	70	A	A	A	A	A
実施例5	16.6	70	A	A	A	A	A
実施例6	16.6	70	A	A	A	A	A
実施例7	16.6	70	A	A	A	A	A
実施例8	16.6	70	A	A	A	A	A
実施例9	16.6	70	A	A	A	A	A
実施例10	16.6	70	A	A	A	A	A
実施例11	16.6	70	A	A	A	A	A
実施例12	16.6	70	A	A	A	A	A
実施例13	16.6	70	A	A	A	A	A
実施例14	16.6	70	A	A	A	A	A
実施例15	16.6	70	A	A	A	A	A
実施例16	16.6	70	A	A	A	A	A
比較例1	16.6	70	A	A	B	B	A
比較例2	16.6	70	B	A	B	B	-
比較例3	16.6	70	B	B	B	B	-
比較例4	16.6	70	B	A	B	B	-
比較例5	16.6	70	B	B	B	B	-
比較例6	16.6	70	B	B	B	B	-
比較例7	16.6	70	B	A	B	B	A
比較例8	16.6	70	A	A	A	A	B
比較例9	<1	<1	B	B	A	A	A
比較例10	<1	20.1	B	B	A	A	A
比較例11	<1	<1	B	B	A	A	B
比較例12	<1	20.1	B	B	A	A	B

5

産業上の利用可能性

本発明の感光性樹脂膜および硬化膜は、フォトアプリケーションによるバンプ形成に好適であり、半導体産業に有用である。

請 求 の 範 囲

1. (A) (a) α -メチル-p-ヒドロキシスチレンから誘導される構成単位を
1～30重量%、

5 (b)カルボキシル基を有するラジカル重合性化合物から誘導される構
成単位を5～20重量%、

(c)アクリル酸脂肪族エステルから誘導される構成単位を20～40
重量%、

(d)多環式脂肪族基を有するラジカル重合性化合物から誘導される構
成単位を30～60重量%

10 の量で含有してなるアルカリ可溶性共重合体と、

(B)少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物と、

(C)乾燥膜厚70 μm の未硬化状態の塗膜を形成したときに該塗膜の36
5nmの放射線透過率が10%以上であり、かつ405nmの放射線透過率が
15 60%以上となるような放射線ラジカル重合開始剤とを含有してなり、

前記(A)成分100重量部に対して、前記放射線ラジカル重合開始剤(C)
を20～40重量部の量で含み、

乾燥膜厚が50 μm 以上であることを特徴とする未硬化状態の感光性樹脂膜。

20 2. 前記アルカリ可溶性共重合体(A)100重量部に対して、前記少なく
とも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物(B)を30～80重量
部の量で含むことを特徴とする請求の範囲第1項に記載の感光性樹脂膜。

3. 前記アルカリ可溶性共重合体(A)のガラス転移点が60°C以上である

ことを特徴とする請求の範囲第1項に記載の感光性樹脂膜。

4. 前記アルカリ可溶性共重合体(A)を構成する(d)多環式脂肪族基を有するラジカル重合性化合物から誘導される構成単位が、イソボルニル(メタ)

5 アクリレートおよびトリシクロ[5.2.1.0^{2.6}]デカニル(メタ)アクリレートから誘導されることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の感光性樹脂膜。

5. 前記放射線ラジカル重合開始剤(C)が、(e)2,2-ジメトキシ-1,

2-ジフェニルエタン-1-オンおよび(f)2,4,6-トリメチルベンゾイルジ

10 ルジフェニルfosfinオキサイドを含んでなり、

前記アルカリ可溶性共重合体(A)100重量部に対して、前記(e)2,2-

ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オンを17~30重量部、前記(f)2,4,6-

トリメチルベンゾイルジフェニルfosfinオキサイドを3~10重量部の量で含有することを特徴とする請求の範囲第1項~第4項

15 のいずれかに記載の感光性樹脂膜。

6. (A) (a) α -メチル-p-ヒドロキシスチレンから誘導される構成単位を

1~30重量%、

(b)カルボキシル基を有するラジカル重合性化合物から誘導される構

20 成単位を5~20重量%、

(c)アクリル酸脂肪族エステルから誘導される構成単位を20~40

重量%、

(d)多環式脂肪族基を有するラジカル重合性化合物から誘導される構

成単位を30~60重量%

の量で含有してなるアルカリ可溶性共重合体と、

(B) 少なくとも 1 個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物と、

(C) 乾燥膜厚 $70 \mu m$ の未硬化状態の塗膜を形成したときに該塗膜の $365 nm$ の放射線透過率が 10% 以上であり、かつ $405 nm$ の放射線透過率が 560% 以上となるような放射線ラジカル重合開始剤とを含有してなり、

前記 (A) 成分 100 重量部に対して、前記放射線ラジカル重合開始剤 (C) を $20 \sim 40$ 重量部の量で含み、乾燥膜厚が $50 \mu m$ 以上である未硬化状態の感光性樹脂膜を光硬化させて形成されたことを特徴とする硬化膜。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/004155

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ G03F7/033, C09D133/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ G03F7/033, C09D133/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-29604 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology(AIST), Daiso Co., Ltd.), 31 January, 2003 (31.01.03), Full text (Family: none)	1-6
A	JP 2002-182381 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 26 June, 2002 (26.06.02), Full text (Family: none)	1-6
A	JP 2000-39709 A (JSR Corp.), 08 February, 2000 (08.02.00), Full text (Family: none)	1-6

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 June, 2004 (09.06.04)

Date of mailing of the international search report
22 June, 2004 (22.06.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP2004/004155
--

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-336121 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 05 December, 2000 (05.12.00), Full text & EP 1004568 A2 & US 6312867 B1	1-6
A	JP 11-271974 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 08 October, 1999 (08.10.99), Full text (Family: none)	1-6
A	JP 3-188150 A (Hercules Inc.), 16 August, 1991 (16.08.91), Full text & EP 424866 A2 & US 5217847 A1 & CA 2025198 A1 & DE 69030350 T	1-6
P,A	JP 2003-113174 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 18 April, 2003 (18.04.03), Full text (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. C1' G03F7/033, C09D133/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. C1' G03F7/033, C09D133/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2003-29604 A (独立行政法人産業技術総合研究所, ダイソー株式会社) 2003. 01. 31, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2002-182381 A (日立化成工業株式会社) 2002. 06. 26, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2000-39709 A (ジェイエスアール株式会社) 2000. 02. 08, 全文 (ファミリーなし)	1-6

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09. 06. 2004

国際調査報告の発送日

22. 6. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

中澤 俊彦

2H 9221

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C(続き) . 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	JP 2000-336121 A (信越化学工業株式会社) 2001.12.05, 全文 & EP 1004568 A2 & US 6312867 B1	1-6
A	JP 11-271974 A (日本ゼオン株式会社) 1999.10.08, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 3-188150 A (ハーキュリーズ・インコーポレーテッド) 1991.08.16, 全文 & EP 424866 A2 & US 5217847 A1 & CA 2025198 A1 & DE 69030350 T	1-6
PA	JP 2003-113174 A (三菱化学株式会社) 2003.04.18, 全文 (ファミリーなし)	1-6